

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04007145 A**

(43) Date of publication of application: **10.01.92**

(51) Int. Cl.

**B32B 15/08**

(21) Application number: **02111033**

(22) Date of filing: **25.04.90**

(71) Applicant: **SEKISUI CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **TAKEMATSU TOSHIYUKI**

**(54) PRODUCTION OF SILANE GRAFTED MODIFIED  
POLYETHYLENE COTED METAL BODY**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a coated metal body having sufficient adhesive strength by modifying polyethylene by grafting silane thereon and mixing an org. substance having a carboxyl group with silane grafted modified polyethylene to melt the resulting mixture under heating and coating the surface of a metal with the molten mixture.

CONSTITUTION: Silane grafted modified polyethylene is

obtained by mixing a silane coupling agent and org. peroxide with polyethylene and melting the resulting mixture under heating. As polyethylene to be used, one having a melt index (MI) of 1 (g/10 min) or more is pref. The silane coupling agent is pref. used in an amount of 0.5 - 3 pts.wt per 100 pts.wt of polyethylene. As org. peroxide, dimethyl peroxide or di-t-butyl peroxide is used. As these org. substances, ones solid at room temp. and having a b.p. equal to or higher than the heat melting temp. of silane grafted modified polyethylene are used.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-7145

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)1月10日

B 32 B 15/08

1 0 3

7148-4F

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 シラングラフト変性ポリエチレン被覆金属体の製造方法

⑯ 特 願 平2-111033

⑰ 出 願 平2(1990)4月25日

⑱ 発 明 者 竹 松 敏 行 京都府京都市西京区松尾木ノ曾町3番地

⑲ 出 願 人 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

明 細 書

1. 発明の名称

シラングラフト変性ポリエチレン被覆金属体の製造方法

2. 特許請求の範囲

- 1) 金属表面に、シラングラフト変性させたポリエチレンを溶融被覆させる方法であって、  
ポリエチレンをシラングラフト変性した後、  
該シラングラフト変性ポリエチレンにカルボキシル基を有する有機系物質を混合して加熱溶融させ、金属表面に溶融被覆することを特徴とするシラングラフト変性ポリエチレン被覆金属体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、シラングラフト変性させたポリエチレンを金属表面に被覆する方法に関するものである。

(従来の技術)

一般に、金属表面には、腐食防止の目的で樹脂

を被覆することが行われている。この樹脂としては、化学的に安定で、かつ安価であるポリエチレンがよく用いられている。

しかしながら、ポリエチレンは分子中に極性基を有しないため、金属との接着性を有しない。そのため、従来より、ポリエチレンと金属とを接着するために種々の方法が提案されている。

例えば、金属にエポキシ接着剤等のプライマを塗布した後、ポリエチレンと接着させる方法がある。しかし、この方法によって連続的にポリエチレン被覆金属体を製造するような場合、その製造工程にプライマ塗布といった工程が必要となり、製造コストが高むとともに生産性を阻害するといった不都合を生じることとなる。

そこで、ポリエチレン自体に接着性を付与する方法が提案されている。例えば、特開昭57-12644号公報には、酸無水物によってポリエチレンを変性することで、ポリエチレン分子中に極性基を持たせ、これによって金属との接着性を向上させる方法が開示されている。しかし、この方

法では、ポリエチレンにグラフト共重合したカルボキシル基を介して、該ポリエチレンと金属とを結合するため、高温状態での接着耐久性に劣るといった不都合を生じることとなる。

そこで、高温状態での接着耐久性に優れた変性ポリエチレンを提供する方法として、シランカップリング剤によってポリエチレンを変性する方法が提案されている。この方法は、ポリエチレンにシランカップリング剤を用いてグラフト共重合を行う、いわゆるシラングラフトによって、ポリエチレンにアルコキシシラン基を導入させる方法である。このアルコキシシラン基は、水分を吸収して加水分解反応を起こし、シラノール基に変化する。このシラノール基は、極性基であるため、金属との接着性を有し、高温状態での接着耐久性においても優れている。

すなわち、シラングラフト変性したポリエチレンのアルコキシシラン基がシラノール基に変化することを利用して変性ポリエチレンを金属に被覆していた。

#### (課題を解決するための手段)

本発明のシラングラフト変性ポリエチレン被覆金属体の製造方法は、金属表面に、シラングラフト変性させたポリエチレンを溶融被覆させる方法であって、ポリエチレンをシラングラフト変性した後、該シラングラフト変性ポリエチレンにカルボキシル基を有する有機系物質を混合して加熱溶融させ、金属表面に溶融被覆するものである。

#### (作用)

ポリエチレンをシラングラフト変性した後、該シラングラフト変性ポリエチレンにカルボキシル基を有する有機系物質を混合すると、該有機系物質のカルボキシル基同士が、シラングラフト変性ポリエチレンを加熱溶融する際の溶融熱によって脱水反応を起こし、該有機系物質が無水物化する。そして、この際放出される水分によってシラングラフト変性ポリエチレンのアルコキシシラン基が加水分解し、シラノール基として生成される。そして、このシラノール基を介して金属表面にシラングラフト変性ポリエチレンが溶融被覆されるこ

(発明が解決しようとする課題)

しかし、上記従来のシラングラフト変性したポリエチレンにおいては、アルコキシシラン基からシラノール基への加水分解反応の速度が、雰囲気中の水分量や温度によって大きく左右されることとなる。すなわち、シラングラフト変性後のポリエチレンの保管状態や期間によって、生成されるシラノール基の量が異なることとなる。特に、低温低湿の冬季には、シラノール基の生成が起こりにくくなり、シラングラフト変性ポリエチレンと金属との接着強度が充分に得られないといった不都合を生じる。そのため、充分な量のシラノール基が生成されるまでシラングラフト変性ポリエチレンを放置しなければならず、その取り扱いが煩わしかった。

本発明は、係る実情に鑑みてなされたもので、シラノール基の生成を促進させることによって、金属表面にシラングラフト変性させたポリエチレンを充分な接着強度で溶融被覆させる方法を提供することを目的としている。

ととなる。

#### (実施例)

以下、本発明の一実施例を説明する。

本発明のシラングラフト変性ポリエチレン被覆金属体の製造方法は、ポリエチレンをシラングラフト変性した後、該シラングラフト変性ポリエチレンにカルボキシル基を有する有機系物質を混合して加熱溶融し、金属表面に被覆することによって行われる。

シラングラフト変性ポリエチレンは、ポリエチレンにシランカップリング剤と有機過酸化物とを混合し、加熱溶融することによって得られる。

ポリエチレンとしては、高密度ポリエチレン(HDPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、線形低密度ポリエチレン(LLDPE)等が使用される。これらは、単一で用いてもよく、2種類以上のものを混合して用いてもよい。ただし、使用されるポリエチレンのメルトインデックス(MI)は、1(g/10分)以上のものが好ましい。メルトイン

デックス (MI) が1 (g/10分) 未満の場合、グラフト化によってさらにメルトインデックス (MI) が低下し、成形加工性が悪化するからである。

シランカップリング剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン等が使用される。このシランカップリング剤は、ポリエチレン100重量部に対して0.5~3重量部の使用量が好ましい。0.5重量部未満では、金属との十分な接着力を得るだけのシラングラフト変性が起こらない。また、3重量部を越えるとメルトインデックス (MI) が極端に低下し、成形加工性が悪くなる。

有機過酸化物としては、ジメチルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジプロピオニルパーオキサイド等が使用される。

カルボキシル基を有する有機系物質としては、例えばcis-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、3, 4-ジメトキシフタル酸、1, 2, 3-

-ベンゼントリカルボン酸等のように、200℃程度に加熱した場合に隣接するカルボキシル基同士が脱水縮合して水分を放出する物質が使用される。この場合、cis-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸は194℃で、3, 4-ジメトキシフタル酸は169℃で、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸は158℃で各々無水物化する。

また、これらの有機系物質としては、常温で固体であり、沸点がシラングラフト変性ポリエチレンの加熱溶融温度以上の物質が使用される。

さらに、カルボン酸変性エチルアクリレート、カルボン酸変性ポリエチレン等を使用した場合には、シラングラフト変性ポリエチレン中のアルコキシシラン基からシラノール基への加水分解を促進させる酸触媒としても作用することとなるので好ましい。

なお、これらの有機系物質は、シラングラフト変性ポリエチレンと混合しやすくするため、細かく粉碎したものが使用される。また、有機系物質の混入量としては、使用する有機系物質の種類に

よって異なるが、例えば3, 4-ジメトキシフタル酸の場合、シラングラフト変性ポリエチレン100重量部に対し、1~5重量部が好ましい。1重量部未満ではシラングラフト変性ポリエチレン中におけるアルコキシシラン基からシラノール基への加水分解反応において、金属との十分な接着強度を確保するために必要な量のシラノール基が得られない。一方、5重量部を越えると、該カルボン酸のシラングラフト変性ポリエチレンへの分散性が悪くなるばかりでなく、シラングラフト変性ポリエチレンの金属との接着性も悪化し、未反応の水分が増加して発泡しやすくなり、金属への被覆後の外観も悪くなる。同上の理由で、シクロヘキサジカルボン酸の場合は、シラングラフト変性ポリエチレン100重量部に対し、1~5重量部の混入量が好ましい。

シラングラフト変性ポリエチレンを溶融被覆させる金属としては、アルミニウム、鉄鋼、銅等の各種金属材料を用いることができる。ただし、シラングラフト変性ポリエチレンとの接着性に適し

た状態にするために、該金属の表面は、酸化層を形成したものが使用される。また、接着性を阻害する不純物や汚れ等も除去しておく。これらの金属は、必要に応じて脱脂、酸洗浄、ブラスチング等の前処理を行うことによって得られる。

次に、シラングラフト変性ポリエチレン被覆金属体の製造方法の具体例と、これと比較対象とする比較例を示す。

#### (第1具体例)

メルトインデックス (MI) が5 (g/10分) の線形低密度ポリエチレン (LLDPE) と、ビニルトリメトキシシラン (VTS-M) と、ジ-tert-ブチルパーオキサイドとによって、メルトインデックス (MI) が0.7 (g/10分)、弾性率が $2.2 \times 10^9$  (dyn/cm<sup>2</sup>) のシラングラフト変性ポリエチレン (G-LLDPE) を生成し、これをベレット状に切断した。

次に、このベレット状のシラングラフト変性ポリエチレン (G-LLDPE) 100重量部に対し、3, 4-ジメトキシフタル酸を4重量部加え

たものを押出機内において加熱熔融し、アルミニウム板に被覆してシラングラフト変性ポリエチレン被覆金属体を製造した。

このときのシラングラフト変性ポリエチレン (G-LLDPE) の熔融被覆温度は 200℃ であった。また、こうして得られたシラングラフト変性ポリエチレン被覆金属体は、アルミニウム板の厚みが 1.5 mm、シラングラフト変性ポリエチレン (G-LLDPE) の厚みが 2.0 mm であった。このシラングラフト変性ポリエチレン被覆金属体を幅 2 cm に切断して T 型剝離法により接着強度を測定したところ、20.5 kgf の接着強度を得た。結果を表 1 に示す。

〔第 2 具体例〕

第 1 具体例の 3, 4-ジメトキシフタル酸 4 重量部に代えて、cis-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸を 2 重量部加え、その他を前記第 1 具体例と同様にしてシラングラフト変性ポリエチレン被覆金属体を製造し、このシラングラフト変性ポリエチレン被覆金属体を幅 2 cm に切断して T 型

剝離法により接着強度を測定したところ、21.0 kgf の接着強度を得た。結果を表 1 に示す。

〔第 3 具体例〕

第 1 具体例の 3, 4-ジメトキシフタル酸 4 重量部に代えて、カルボン酸変性エチレン・エチルアクリレート共重合体を 3 重量部加え、その他を前記第 1 具体例と同様にしてシラングラフト変性ポリエチレン被覆金属体を製造し、このシラングラフト変性ポリエチレン被覆金属体を幅 2 cm に切断して T 型剝離法により接着強度を測定したところ、20.7 kgf の接着強度を得た。結果を表 1 に示す。

〔比較例〕

第 1 具体例の 3, 4-ジメトキシフタル酸を加えない他は、前記第 1 具体例と同様にしてシラングラフト変性ポリエチレン単独でシラングラフト変性ポリエチレン被覆金属体を製造し、このシラングラフト変性ポリエチレン被覆金属体を幅 2 cm に切断して T 型剝離法により接着強度を測定したところ、3.0 kgf の接着強度を得た。結果を表

1 に示す。

表 1

|                      |     | 第 1 具体例                                     | 第 2 具体例                    | 第 3 具体例                         | 比較例 |
|----------------------|-----|---|----------------------------|---------------------------------|-----|
| シラングラフト変性ポリエチレン被覆金属体 | M I | 0.7(g/10分)                                  | 同 左                        | 同 左                             | 同 左 |
|                      | 弾性率 | $2.2 \times 10^9$<br>(dyn/cm <sup>2</sup> ) | 同 左                        | 同 左                             | 同 左 |
| 有機系物質                |     | 3-4-ジメトキシフタル酸 4 重量部                         | cis-1,2-シクロヘキサジカルボン酸 2 重量部 | カルボン酸変性エチレン・エチルアクリレート共重合体 3 重量部 | なし  |
| 接着強度                 |     | 20.5(kgf/2cm)                               | 21.0                       | 20.7                            | 3.0 |

以上の結果から、本発明に係る第 1 具体例ないし第 3 具体例のシラングラフト変性ポリエチレン被覆金属体は、比較例のシラングラフト変性ポリエチレン被覆金属体に比べて十分な接着強度が確保されることが確認された。

〔発明の効果〕

以上述べたように、本発明によると、カルボキシル基同士が脱水縮合する時に放出する水分によってアルコキシシラン基が加水分解してシラノール基が生成されるので、十分な接着強度を有するシラングラフト変性ポリエチレン被覆金属体を得ることができる。

また、有機系物質が、酸触媒として作用することによって、アルコキシシラン基からシラノール基への生成が促進され、十分な接着強度を有するシラングラフト変性ポリエチレン被覆金属体を得ることができる。

特許出願人 積水化学工業株式会社  
代表者 廣田 肇